

(S)

P. 13

# CORROSION PREVENTIVE AGENT FOR METAL AND WASHING LIQUID COMPOSITION INCLUDING THE SAME AS WELL AS WASHING METHOD USING THE SAME

**Patent number:** JP2001026890 (A)

**Publication date:** 2001-01-30

**Inventor(s):** OTA KOJI; TAKASHIMA MASAYUKI

**Applicant(s):** ASAHI KAGAKU KOGYO CO LTD; SUMITOMO CHEMICAL CO

**Classification:**

- **international:** B08B3/08; C11D7/04; C11D7/32; C11D7/34; C11D7/54; C11D17/08; C23F11/00; C23G1/06; C23G1/18; H01L21/304; B08B3/08; C11D7/02; C11D7/22; C11D7/54; C11D17/08; C23F11/00; C23G1/02; C23G1/14; H01L21/02; (IPC1-7); C23G1/18; B08B3/08; C11D7/04; C11D7/32; C11D7/34; C11D7/54; C11D17/08; C23F11/00; C23G1/06; H01L21/304

- **european:**

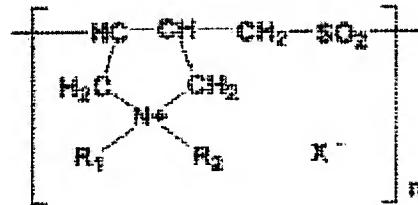
**Application number:** JP19990196472 19990709

**Priority number(s):** JP19990196472 19990709

## Abstract of JP 2001026890 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a corrosion preventive agent for a washing liquid which does not have corrosion resistance to tungsten and is optimum for metal washing by including >=1 kind of the compounds selected from triazoles, polyethylene imine and polyamine sulfone into this agent.

**SOLUTION:** This corrosion preventive agent for metals includes the compounds selected from the triazoles containing one amino group or thiol group, the polyethylene imine and the polyamine sulfone expressed by the formula (in the formula, R1, R2 are H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, X<sup>-</sup> is an anionic group and n is 30 to 200). More preferably, the triazoles are 3-aminotriazole; the polyethylene imine is of 300 to 10,000 in molecular weight. The polyamine sulfone is of hydrogen in R1 and R2.; The washing liquid composition not having the corrosion resistance to the metals and more particularly the tungsten may be provided by mixing this preventive agent with the washing liquid.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

JP Patent Appln. Disclosure No. P2001-026890A - 30 January 2001

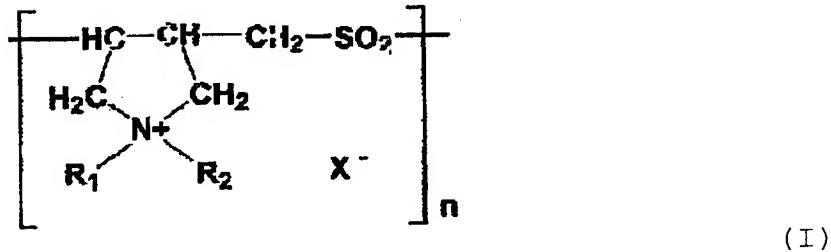
JP Patent Appln. No. 11-196472 - 9 July 1999

Applicants: Asahi Kagaku Kogyo K.K., Osaka, JP; Sumitomo Kagaku Kogyo K.K., Osaka, JP

Title: Corrosion inhibitor for metal, washing solution composition containing the same and washing process using the same

#### Claims

1. A corrosion inhibitor for metals containing one or more compounds selected from the group consisting of triazoles containing at least one amino- or thiol group in a molecule, polyethyleneimine and polyaminesulfone represented by the formula I:



wherein R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> independently represent hydrogen, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> or CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X<sup>-</sup> is an anionic group and n is 30 to 200.

...

Detailed description of the invention

...

Prior art

[0005] For the removal of particles on the surface of a wafer, alkaline water solutions such as ammonium hydroxide are used, and for the removal of metallic impurities, acidic solutions are used. These are frequently used in a form of a mixture with hydrogen peroxide for enhancing the washing effect.

...

Method for solving the problem

...

[0019] Meanwhile, as acidic solutions, water solutions of organic acids such as oxalic acid, citric acid, malonic acid, malic acid, fumaric acid and maleic acid may be used, and of the above, ... oxalic acid and citric acid are particularly preferable. ...

[0020] ..., the present corrosion inhibitor is particularly effective for a washing solution containing hydrogen peroxide.

...

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention about the cleaning method using the penetrant remover constituent and this containing a metal corrosion inhibitor and this. It is related with the penetrant remover constituent which can provide the optimal penetrant remover for washing of the semiconductor device manufacturing process which does not have corrosiveness to tungsten or a tungsten alloy, but therefore has tungsten series wiring especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, development of various materials for high integration of a semiconductor device, highly-efficientizing, and multilayering of wiring is carried out. Especially, in order that refractory metals, such as tungsten, may form the multilevel interconnection which compensated the mechanical strength of aluminum and was stabilized in multilayering of wiring, laminating as a cap metal on main wiring films, such as aluminum or its alloy film, is often performed.

[0003] Furthermore, tungsten is excellent in the embedding performance to a contact hole by chemical vapor deposition.

the contact which connects upper wiring and lower layer wiring taking advantage of this — public funds — it is often used as a group.

[0004] The contact formation art by the damascene process using the chemical mechanical polishing method (it abbreviates to chemical mechanical polishing and following CMP) using a special abradant and the pad for polish is developed in recent years, and it is being introduced into a mass production line. However, in formation of the cap metal to the wiring film top of the aluminum system described previously. In [ in order to pass through a lithography step and a dry etching process, many particles, such as a resist residue and metal, adhere to a wafer surface or a rear face, and ] a CMP process, Since many metal impurities etc. which are contained in the grinding waste by which it is generated by polishing material particles after grinding, or polish, abrasive soap, a polishing pad, etc. adhere to a wafer surface or a rear face, it is necessary to remove these by washing a wafer.

[0005] In order to remove an alkaline solution like [ in order to remove the particles of a wafer surface generally ] ammonium hydroxide, and a metal impurity, an acidic solution is used, but in order to heighten a cleaning effect more, they are used by these in many cases, mixing with hydrogen peroxide.

[0006] However, also in metal, to oxidizing drug solutions, such as hydrogen peroxide, tungsten is weak and is corroded easily. Therefore, when the wafer surface which tungsten wiring has exposed with the penetrant remover containing an oxidizing drug solution is washed, the problem that the tungsten surface after washing corrodes by corrosion occurs.

[0007] Since the circuit pattern of a semiconductor device is very detailed, it has had the adverse effect on the performance of a device — even if a total corrosion amount is stopped with corrosion inhibitor, pitting arises, or it is ruined.

[0008]

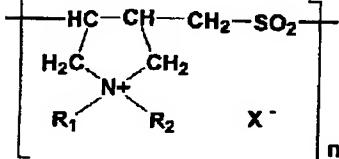
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention does not have corrosiveness to tungsten or a tungsten alloy in metal. Therefore, it is in providing the cleaning method using the penetrant remover constituent and this penetrant remover constituent containing corrosion inhibitor of the metal which can provide the optimal penetrant remover for washing, such as a semiconductor device which has tungsten metal wiring, and this corrosion inhibitor.

[0009]

[Means for Solving the Problem] That is, the 1st invention relates to corrosion inhibitor of metal containing one or more sorts of compounds chosen from a polyamine sulfone shown by the triazoles which contain at least one amino group or a thiol group in intramolecular, polyethyleneimine, and following \*\* 2 among this inventions.

[0010]

[Formula 2]



[0011]R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> show hydrogen, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, or CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> independently among a formula, respectively. X- shows an anionic group and n is 30-200.

[0012]Corrosion inhibitor of the metal of this invention comprises one or more sorts of compounds chosen from the polyamine sulfone shown by the triazoles, the polyethyleneimine, and the above-izing 2 which contain at least one amino group or a thiol group in intramolecular. As desirable triazoles, 3-aminotriazole can be mentioned among these especially. As a compound whose molecular weight is especially preferred as polyethyleneimine in the polyamine sulfone which can mention what is 300-10,000 and is shown by \*\* 2, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> can mention the polyamine sulfone which is hydrogen. These corrosion inhibitor may be used alone or may be used as a mixture. Although corrosion inhibitor of this invention prevents metaled corrosion, it can acquire the big corrosion prevention effect to tungsten or a tungsten alloy especially.

[0013]As an anionic group, halogen ion, a sulfuric acid hydrogen ion, hydroxyl ion, thiocyanic acid ion, isothiocyanic acid ion, and alkyl-sulfuric-acid ion are preferred.

[0014]The 2nd invention relates to a penetrant remover constituent containing the above-mentioned corrosion inhibitor among this inventions. In this invention, a penetrant remover which does not contain corrosion inhibitor is only described as a "penetrant remover", a penetrant remover containing corrosion inhibitor is described as a "penetrant remover constituent", and both are distinguished.

[0015]Corrosion inhibitor of this invention can provide a penetrant remover constituent which does not have corrosiveness to metal, especially tungsten by mixing with a penetrant remover. As a penetrant remover, a penetrant remover for semiconductor devices used from the former can be mentioned here. In washing of a semiconductor device which tungsten exposed, the penetrant remover constituent containing corrosion inhibitor of this invention can fully demonstrate the corrosion prevention effect of tungsten.

[0016]As a penetrant remover, both an alkaline solution a neutral solution and an acidic solution can be used.

[0017]As an alkaline solution, there is no restriction in particular and solution of solution of inorganic compounds, such as sodium hydroxide, a potassium hydrate, and ammonium hydroxide, tetramethylammonium hydroxide, or an organic compound called Kolin can be used. Especially a compound that does not contain metal salt, such as ammonium hydroxide and tetramethylammonium hydroxide which removed particles and a metal impurity as an object for semiconductor devices, and were refined especially, and Kolin, is preferred. These alkali solutions can also be used alone and can also be used as a mixture.

[0018]Generally as a neutral solution, water is used. Water is the pure water removed in particles and a metal impurity, and is used together with an oxidizer described below.

[0019]On the other hand, although solution of organic acid, such as solution of inorganic acid, such as chloride, fluoric acid, sulfuric acid, and nitric acid, oxalic acid, citrate, malonic acid, fumaric acid, maleic acid, can be used as an acidic solution, Chloride which removed particles and a metal impurity as an object for semiconductor devices, and was refined especially, fluoric acid, sulfuric acid, oxalic acid, and especially citrate are preferred. These acidic solutions can also be used alone and can also be used as a mixture.

[0020]Generally, these alkaline solutions, an acidic solution, and pure water are used also in an oxidizer in many cases, mixing with hydrogen peroxide, in order to heighten a cleaning effect of a penetrant remover. However, since corrosion will advance remarkably if an alkaline penetrant remover or acidic washing liquid containing hydrogen peroxide from the former washes also in metal in the case of tungsten or a tungsten alloy, corrosion inhibitor of this invention is [ as opposed to / especially / a penetrant remover containing hydrogen peroxide ] effective.

[0021]As concentration in a penetrant remover, as for quantity of corrosion inhibitor mixed with a penetrant remover, 0.0001 to 10 % of the weight is preferred, and its further 0.001 to 5 % of the weight is preferred. since it may have an adverse effect of being unable to acquire sufficient corrosion prevention effect if this concentration is too low, the amount of adsorption on the surface of a semiconductor device of corrosion inhibitor increasing on the other hand if this concentration is too high, and degrading performance of a device, it is not desirable. As concentration in a penetrant remover, as for quantity of hydrogen peroxide mixed with a penetrant remover, 0.0001 to 20 % of the weight is preferred, and its further 0.1 to 10 % of the weight is preferred.

[0022]What is necessary is just to mix a penetrant remover, corrosion inhibitor of this invention, and hydrogen peroxide solution directly, in order to obtain a penetrant remover constituent which has the corrosion prevention effect. This corrosion inhibitor may be beforehand mixed with hydrogen peroxide solution or water, and this mixed liquor may be mixed with a penetrant remover.

[0023]The metallic wiring of a semiconductor device can still also mix and use corrosion inhibitor which may use together aluminum, copper besides in a case of using it with a tungsten independent, etc., and has a corrosion prevention function of aluminum or copper.

[0024]Among this inventions, the 3rd invention is said penetrant remover constituent, and relates to a method of washing a semiconductor device which has metallic wiring.

[0025]Restriction in particular does not have a method of washing a wafer using a penetrant remover constituent of this invention, and the usual cleaning method can be used for it. A brush washing method washed with a brush while blowing upon a wafer surface a soak cleaning method by a wafer being directly immersed in this penetrant remover, a method which used ultrasonic irradiation together by a soak cleaning method, and this penetrant remover, a method of using brush washing and ultrasonic irradiation together, etc. can be used. When washing, this penetrant remover can also be heated.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited to these examples.

[0027] the specimen of the silicon wafer which formed 10000 Å of tungsten films by chemical vapor deposition as a valuation method of the corrosion prevention effect in an example and a comparative example was immersed for 30 minutes into the penetrant remover constituent and the penetrant remover, and the dissolution rate was computed from the amount of thickness changes of W film before and behind immersion. Here, the method of carrying out thickness conversion from the value of sheet resistance values was used for measurement of thickness using the sheet resistance measuring device made from NAPUSON. The surface before and behind immersion was observed with the electron microscope, and the state on the surface of a tungsten film was observed.

[0028] The solution containing hydrogen peroxide of Examples 1-12 and 1 to 45 % of the weight of comparative examples was used as the penetrant remover, specified quantity addition of the corrosion inhibitor of this invention indicated to Table 1 was carried out, and it was considered as the penetrant remover constituent of this invention. As a comparative example, the cleaning composition which added corrosion inhibitor other than the penetrant remover which does not add corrosion inhibitor, and this invention was used. A result is shown in Table 1. It was checked that corrosion inhibitor of this invention is very more effective in tungsten corrosion prevention to a hydrogen peroxide independent solution than to Table 1.

[0029]

[Table 1]

No.	腐食防止剤	濃度(重量%)	試験結果	
			溶解速度 (Å/分)	表面状態
本発明の実施例	3-アミノトリアゾール	0.01	19	○
	4-アミノトリアゾール	0.01	18	○
	2,5-ジアミントリアゾール	0.01	20	○
	ポリエチレンimin(平均分子量300)	0.01	18	○
	ポリエチレンimin(平均分子量1800)	0.01	13	○
	ポリエチレンimin(平均分子量70000)	0.01	8	△
	ポリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.01	19	○
	ポリアミンスルホン(平均分子量33000)	0.01	18	○
	3-アミノトリアゾール	0.005		
	ポリエチレンimin(平均分子量300)	0.005	5	○
	2,5-ジアミントリアゾール	0.005		
	ポリエチレンimin(平均分子量70000)	0.005	5	○
比較例	3-アミントリアゾール	0.005		
	ポリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.005	5	○
	3-アミントリアゾール	0.005		
	ポリエチレンimin(平均分子量300)	0.005	3	○
	ポリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.005		
	無添加		82	×

試験条件: 5%過酸化水素水, 25°C, 30分浸漬  
表面状態: × 肌荒れ大、△肌荒れ僅か、○著変なし

[0030] The alkaline aqueous solution containing ammonia of Examples 13-24 and 5 to 81 % of the weight of comparative examples and 5% of the weight of hydrogen peroxide was used as the penetrant remover, specified quantity addition of the corrosion inhibitor of this invention indicated to Table 2 was carried out, and it was considered as the penetrant remover constituent of this invention. As a comparative example, the cleaning composition which added corrosion inhibitor other than the penetrant remover which does not add corrosion inhibitor, or this invention was used. A result is shown in Table 2. It was checked that corrosion inhibitor of this invention is very more effective in tungsten corrosion prevention to the penetrant remover constituent which comprises ammonia and hydrogen peroxide mixed liquor than to Table 2.

[0031]

[Table 2]

No.	腐食防止剤	濃度(重量%)	試験結果	
			溶解速度 (A/分)	表面状態
本発明の実施例	実施例13 3-アミトリアゾール	0.01	18	○
	14 4-アミトリアゾール	0.01	17	○
	15 2,5-ジアミトリアゾール	0.01	21	○
	16 ポリエチレンイミン(平均分子量300)	0.01	18	○
	17 ポリエチレンイミン(平均分子量1800)	0.01	14	○
	18 ポリエチレンイミン(平均分子量70000)	0.01	10	△
	19 ポリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.01	18	○
	20 ポリアミンスルホン(平均分子量33000)	0.01	17	○
	21 3-アミトリアゾール	0.005	5	○
	22 ポリエチレンイミン(平均分子量300)	0.005	5	○
	23 2,5-ジアミトリアゾール	0.005	5	○
	24 ポリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.005	3	○
	25 ポリエチレンイミン(平均分子量300)	0.005	105	×
	26 ポリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.005	127	×
比較例	27 2-メルカプトチアゾリン	0.005	94	×
	28 無添加		78	×

試験条件: 1%アンモニア水+5%過酸化水素水, 25°C, 30分浸漬

表面状態: × 肌荒れ大, △ 肌荒れ僅か, ○ 寸変なし

[0032]The solution containing nine to Examples 25-32 and comparative example 11 ammonia, TMAH (tetramethylammonium hydroxide), and the quantity shown in Table 3 about hydrogen peroxide was used as the penetrant remover, specified quantity addition of the corrosion inhibitor of this invention indicated to Table 3 was carried out, and it was considered as the penetrant remover constituent of this invention. As a comparative example, what does not add corrosion inhibitor was used as a penetrant remover. A result is shown in Table 3. It was checked that corrosion inhibitor of this invention is very more effective in tungsten corrosion prevention to the penetrant remover constituent which consists of a mixed water solution of an ammonia solution independent, ammonia, or TMAH (tetramethylammonium hydroxide) and hydrogen peroxide than to Table 3.

[0033]

[Table 3]

	No.	腐食防止剤	濃度	NH <sub>3</sub>	TMAH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	試験結果	
			(重量%)	(含有量%)	(含有量%)	(含有量%)	溶解速度 (A/分)	表面状態
実施例	25 3-アミトリアゾール	0.01	1				3	○
	26 ポリエチレンイミン(平均分子量1800)	0.01	1				1	○
	27 2,5-ジアミトリアゾール	0.01	0.01			1	7	○
	28 ポリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.01	0.01			1	3	○
	29 2,5-ジアミトリアゾール	0.01		0.36	1		4	○
	30 ポリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.01		0.35	1		2	○
	31 3-アミトリアゾール	0.01		1	5		19	○
	32 ポリエチレンイミン(平均分子量1800)	0.01		1	5		13	○
比較例	9 無添加			1			38	×
	10 無添加			1		5	78	×
	11 無添加				1	5	83	×

25°C, 30分浸漬, W成膜ウエハー

[0034]

[Effect of the Invention]As mentioned above, corrosion inhibitor of the metal by the 1st this invention, The corrosion of metal especially tungsten, or a tungsten alloy is prevented including one or more sorts of compounds chosen from the polyamine sulfone shown by the triazoles, the polyethyleneimine, and \*\* 1 which contain at least one amino group or a thiol group in intramolecular.

[0035]According to the 2nd this invention, when it is added by the penetrant remover suitable for the metal which corrosion inhibitor of said metal should wash and metal is washed, an impurity is removed and the corrosion of basic metal, especially pitching are prevented.

[0036]Since the metallic wiring in a semiconductor device, especially tungsten wiring are washed by said penetrant remover constituent according to the 3rd this invention, an impurity is removed, roughness does not arise on the surface of metallic wiring, or pitching does not arise.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-26890

(P2001-26890A)

(43)公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
C 2 3 G	1/18	C 2 3 G	3 B 2 0 1
B 0 8 B	3/08	B 0 8 B	A 4 H 0 0 3
C 1 1 D	7/04	C 1 1 D	4 K 0 5 3
	7/32		4 K 0 6 2
	7/34	7/34	

審査請求 未請求 請求項の数18 O.L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-196472	(71)出願人 000213840 朝日化学工業株式会社 大阪市中央区北浜4丁目7番28号
(22)出願日	平成11年7月9日(1999.7.9)	(71)出願人 000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
		(72)発明者 大田 幸次 大阪府大阪市城東区鳴野西4丁目1番24号 朝日化学工業株式会社内
		(74)代理人 100075557 弁理士 西教 圭一郎
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属の腐食防止剤及びこれを含む洗浄液組成物およびこれを用いる洗浄方法

(57)【要約】

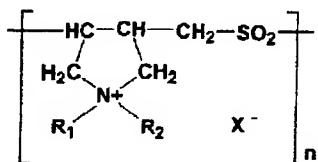
【課題】 金属、特にタンガステンまたはタンガステン合金を洗浄する際に腐食性のない金属の腐食防止剤、金属配線等にタンガステン配線を有する半導体デバイスの洗浄液に前記腐食防止剤を添加して、金属配線を腐食せずに不純物を除去できる洗浄液組成物および前記洗浄液組成物を用いる半導体デバイスの洗浄方法を提供する。

【解決手段】 分子内に少なくとも1つのアミノ基またはチオール基を含むトリアゾール類、ポリエチレンイミンおよび化1で示されるポリアミンスルホンから選ばれる1種以上の化合物から成る金属、特にタンガステンの腐食防止剤、前記腐食防止剤を洗浄すべき金属の洗浄に適する洗浄液に添加した洗浄液組成物およびこの洗浄液組成物を用いる半導体デバイスの洗浄方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に少なくとも1つのアミノ基またはチオール基を含むトリアゾール類、ポリエチレンイミンおよび化1で示されるポリアミンスルホンから選ばれる1種以上の化合物を含む金属の腐食防止剤。

【化1】



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立に水素、C<sub>1</sub>H<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>を示す。X<sup>-</sup>はアニオン性基を示し、nは30～200である。

【請求項2】 トリアゾール類が3-アミントリアゾールである請求項1に記載の腐食防止剤。

【請求項3】 ポリエチレンイミンが分子量300～10,000である請求項1記載の腐食防止剤。

【請求項4】 アニオン性基がハロゲンイオン、硫酸水素イオン、ヒドロキシリイオン、チオシアノ酸イオン、イソチオシアノ酸イオン、アルキル硫酸イオンである請求項1～3のいずれかに記載の腐食防止剤。

【請求項5】 金属がタングステンまたはタングステン合金である請求項1～4のいずれかに記載の腐食防止剤。

【請求項6】 金属が半導体デバイス内の金属配線である請求項1～4のいずれかに記載の腐食防止剤。

【請求項7】 金属配線がタングステン金属配線である請求項6に記載の腐食防止剤。

【請求項8】 請求項1～4のいずれかに記載の腐食防止剤と洗浄液とから成る洗浄液組成物。

【請求項9】 金属配線を有する半導体デバイス製造工程の洗浄に用いることを特徴とする請求項8に記載の洗浄液組成物。

【請求項10】 金属配線がタングステン金属配線である請求項9に記載の洗浄液組成物。

【請求項11】 洗浄液がアルカリ性溶液である請求項8～10のいずれかに記載の洗浄液組成物。

【請求項12】 洗浄液が酸化性物質を含むアルカリ性溶液である請求項8～10のいずれかに記載の洗浄液組成物。

【請求項13】 アルカリ性溶液がアンモニアまたは水酸化テトラメチルアンモニウムの1種以上を含む水溶液である請求項11または12に記載の洗浄液組成物。

【請求項14】 洗浄液が酸性溶液である請求項8～10のいずれかに記載の洗浄液組成物。

【請求項15】 洗浄液が酸化性物質を含む酸性溶液である請求項8～10のいずれかに記載の洗浄液組成物。

【請求項16】 洗浄液が酸化性物質を含む水である請

求項8～10のいずれかに記載の洗浄液組成物。

【請求項17】 酸化性物質が過酸化水素である請求項12、15または16に記載の洗浄液組成物。

【請求項18】 金属配線を有する半導体デバイスを請求項8～17いずれか記載の洗浄液組成物で洗浄することを特徴とする洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は金属の腐食抑制剤及びこれを含む洗浄液組成物およびこれを用いる洗浄方法に関し、特に、タングステンまたはタングステン合金に対して腐食性を有さず、よってタングステン系配線を有する半導体デバイス製造工程の洗浄に最適な洗浄液を提供できる洗浄液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体デバイスの高集積化、高性能化および配線の多層化のために様々な材料の開発がされている。なかでも、タングステンなどの高融点金属は、配線の多層化において、アルミニウムの機械的強度を補い、安定した多層配線を形成するために、アルミニウムまたはその合金膜等の主配線膜上にキャップメタルとして積層することがよく行われている。

【0003】 さらにタングステンは、化学的気相成長法でコンタクト孔への埋め込み性能に優れており、これを生かして、上層配線と下層配線を接続するコンタクト用金属としてよく使用されている。

【0004】 近年、特殊な研磨材と研磨用パッドを用いた化学的機械研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下CMPと省略する）を用いたダマシン法によるコンタクト形成技術が開発され、量産ラインに導入されつつある。しかしながら、先に述べたアルミニウム系の配線膜上へのキャップメタルの形成では、リソグラフィー工程とドライエッチング工程を経るため、レジスト残渣や金属などの粒子がウェハー表面や裏面に多数付着し、またCMP工程においては、研磨を行った後の研磨材粒子や研磨によって発生する研磨屑や、研磨剤や研磨パッド等に含まれる金属不純物等がウェハー表面や裏面に多数付着するため、ウェハーを洗浄することによりこれらを除去する必要がある。

【0005】 一般的にウェハー表面の粒子を除去するためには、水酸化アンモニウムのようなアルカリ性溶液、金属不純物を除去するためには酸性溶液が使用されるが、これらはより洗浄効果を高めるために過酸化水素と混合して使用されることが多い。

【0006】 しかしながら、金属なかでもタングステンは過酸化水素などの酸化性薬液に対して弱く、容易に腐食される。したがって酸化性薬液を含む洗浄液でタングステン配線が露出しているウェハー表面を洗浄した場合、洗浄後のタングステン表面が腐食によって浸食されるといった問題が発生する。

【0007】半導体デバイスの配線パターンは極めて微細であるため、腐食防止剤によってトータルの腐食量は抑えられてもピッティングが生じたり、表面状態が荒れたりするなどデバイスの性能に悪影響を及ぼしている。

#### 【0008】

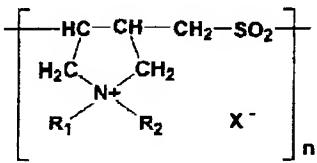
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、金属、なかでもタンゲステンまたはタンゲステン合金に対しても腐食性を有さず、よってタンゲステン金属配線を有する半導体デバイスなどの洗浄用に最適な洗浄液を提供することができる金属の腐食防止剤、該腐食防止剤を含有する洗浄液組成物および該洗浄液組成物を用いる洗浄方法を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のうち第1の発明は、分子内に少なくとも1つのアミノ基またはチオール基を含むトリアゾール類、ポリエチレンイミンおよび下記の化2で示されるポリアミンスルホンから選ばれる1種以上の化合物を含む金属の腐食防止剤に係わるものである。

#### 【0010】

##### 【化2】



【0011】式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立に水素、C<sub>H</sub><sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>を示す。X<sup>-</sup>はアニオン性基を示し、nは30～200である。

【0012】本発明の金属の腐食防止剤は、分子内に少なくとも1つのアミノ基またはチオール基を含むトリアゾール類、ポリエチレンイミンおよび上記化2で示されるポリアミンスルホンから選ばれる1種以上の化合物から構成される。これらのうち、特に好ましいトリアゾール類としては3-アミントリアゾールを挙げることができ、ポリエチレンイミンとしては分子量が300～10,000であるものを挙げることができ、化2で示されるポリアミンスルホンのなかで特に好ましい化合物としてはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>が水素であるポリアミンスルホンを挙げることができる。これらの腐食防止剤は単独で使用してもよいし、あるいは混合物として使用してもよい。本発明の腐食防止剤は、金属の腐食を防止するものであるが、なかでもタンゲステンまたはタンゲステン合金に対し大きな腐食防止効果を得ることができる。

【0013】またアニオン性基としては、ハロゲンイオン、硫酸水素イオン、ヒドロキシリイオン、チオシアン酸イオン、イソチオシアン酸イオン、アルキル硫酸イオンが好ましい。

【0014】また、本発明のうち第2の発明は、上記の

腐食防止剤を含有する洗浄液組成物に係わるものである。なお本発明では、腐食防止剤を含まない洗浄液を単に「洗浄液」と記し、腐食防止剤を含む洗浄液を「洗浄液組成物」と記し、両者を区別する。

【0015】本発明の腐食防止剤は、洗浄液と混合することによって、金属、特にタンゲステンに対し腐食性を有さない洗浄液組成物を提供することができる。ここで洗浄液としては、従来から用いられている半導体デバイス用の洗浄液を挙げることができる。タンゲステンの露出した半導体デバイスの洗浄においては、本発明の腐食防止剤を含有した洗浄液組成物は、タンゲステンの腐食防止効果を十分に発揮することができる。

【0016】洗浄液としてはアルカリ性溶液、中性溶液、酸性溶液のいずれも使用することができる。

【0017】アルカリ性溶液としては特に制限はなく、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化アンモニウムといった無機化合物の水溶液や、水酸化テトラメチルアンモニウムやコリンといった有機化合物の水溶液を用いることができる。なかでも半導体デバイス用として粒子や金属不純物を除去して精製された水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウムやコリンなどの金属塩を含まない化合物が特に好ましい。これらのアルカリ溶液は、単独で使用することもできるし、混合物として使用することもできる。

【0018】中性溶液としては、一般に水が用いられる。水は粒子や金属不純物を除去された純水であり、次に述べる酸化剤と併用される。

【0019】一方、酸性溶液としては、塩酸、フッ酸、硫酸、硝酸などの無機酸の水溶液や、シュウ酸、クエン酸、マロン酸、リンゴ酸、フマル酸、マレイン酸などの有機酸の水溶液を用いることができるが、なかでも半導体デバイス用として粒子や金属不純物を除去して精製された塩酸、フッ酸、硫酸、シュウ酸及びクエン酸が特に好ましい。これらの酸性溶液は、単独で使用することもできるし、混合物として使用することもできる。

【0020】さらに、一般的には、これらのアルカリ性溶液、酸性溶液および純水は、洗浄液の洗浄効果を高めるために、酸化剤なかでも過酸化水素と混合して使用されることが多い。しかしながら、金属なかでもタンゲステンまたはタンゲステン合金の場合、従来からの過酸化水素を含むアルカリ性洗浄液または酸性洗浄液で洗浄すると腐食が著しく進行するため、本発明の腐食防止剤は過酸化水素を含む洗浄液に対して特に有効である。

【0021】洗浄液と混合する腐食防止剤の量は、洗浄液中の濃度として、0.0001～10重量%が好ましく、さらには0.001～5重量%が好ましい。該濃度が低すぎると十分な腐食防止効果を得ることができない場合があり、一方該濃度が高すぎると、腐食防止剤の半導体デバイス表面への吸着量が増加してデバイスの性能を劣化させるなどの悪影響を及ぼす可能性があるため好

ましくない。また洗浄液と混合する過酸化水素の量は、洗浄液中の濃度として、0.0001～20重量%が好ましく、さらには0.1～10重量%が好ましい。

【0022】腐食防止効果を有する洗浄液組成物を得るには、洗浄液、本発明の腐食防止剤、および過酸化水素水を直接混合すればよい。また、あらかじめ該腐食防止剤を過酸化水素水または水と混合し、該混合液を洗浄液と混合してもよい。

【0023】さらに半導体デバイスの金属配線は、タンゲステン単独で使用する場合のほか、アルミニウムや銅などを併用する場合があり、アルミニウムや銅の腐食防止機能を有する腐食防止剤を混合して使用することも可能である。

【0024】また本発明のうち第3の発明は、前記洗浄液組成物で、金属配線を有する半導体デバイスを洗浄する方法に係わる。

【0025】本発明の洗浄液組成物を用いてウェハーを洗浄する方法は、特に制限ではなく、通常の洗浄法を用いることができる。ウェハーを該洗浄液に直接浸漬することによる浸漬洗浄法や、浸漬洗浄法に超音波照射を併用した方法、該洗浄液をウェハー表面に吹きかけながらブラシにより洗浄するブラシ洗浄法や、ブラシ洗浄と超音波照射を併用する方法等を用いることができる。洗浄する際に該洗浄液を加熱することもできる。

\*

## \*【0026】

【発明の実施の形態】本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0027】実施例および比較例における腐食防止効果の評価方法として、化学的気相成長法によってタンゲステン膜10000Åを成膜したシリコンウェハーの試験片を洗浄液組成物および洗浄液中に、30分間浸漬し、浸漬前後のW膜の膜厚変化量から溶解速度を算出した。ここで、膜厚の測定にはナブソン社製のシート抵抗測定装置を用い、シート抵抗値の値から膜厚換算する方法を用いた。また、浸漬前後の表面を電子顕微鏡で観察し、タンゲステン膜表面の状態を観察した。

【0028】実施例1～12および比較例1～4 5重量%の過酸化水素を含有する水溶液を洗浄液とし、表1に記載した本発明の腐食防止剤を所定量添加して本発明の洗浄液組成物とした。比較例として、腐食防止剤を添加しない洗浄液および本発明以外の腐食防止剤を添加した洗浄組成物を用いた。結果を表1に示す。表1より、本発明の腐食防止剤が、過酸化水素単独溶液に対してタンゲステン腐食防止に極めて有効であることが確認された。

## 【0029】

## 【表1】

No	腐食防止剤	濃度(重量%)	試験結果	
			溶解速度 (Å/分)	表面状態
本発明の実施例	3-アミノトリアゾール	0.01	19	○
	4-アミノトリアゾール	0.01	18	○
	2,5-ジアミノトリアゾール	0.01	20	○
	ボリエチレンイミン(平均分子量300)	0.01	18	○
	ボリエチレンイミン(平均分子量1800)	0.01	13	○
	ボリエチレンイミン(平均分子量70000)	0.01	8	△
	ボリエチレンホル(平均分子量5000)	0.01	19	○
	ボリアミンスルホン(平均分子量33000)	0.01	18	○
	3-アミノトリアゾール	0.005		
	ボリエチレンイミン(平均分子量300)	0.005	5	○
	2,5-ジアミノトリアゾール	0.005	5	○
	ボリエチレンイミン(平均分子量70000)	0.005	5	○
比較例	3-アミントリアゾール	0.005		
	ボリエチレンホル(平均分子量5000)	0.005	5	○
	3-アミントリアゾール	0.005		
	ボリエチレンイミン(平均分子量300)	0.005	3	○
比較例	ボリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.005		
	チオグリセロール	0.005	120	×
	チオシプロピオン酸	0.005	132	×
	2-メカフトチアゾリン	0.005	100	×
比較例	無添加		62	×

試験条件: 5%過酸化水素水, 25°C, 30分浸漬  
表面状態: ×肌荒れ大, △肌荒れ僅か, ○変なし

【0030】実施例13～24および比較例5～8 1重量%のアンモニアと5重量%の過酸化水素を含有するアルカリ性水溶液を洗浄液とし、表2に記載した本発明の腐食防止剤を所定量添加して本発明の洗浄液組成物とした。比較例として、腐食防止剤を添加しない洗浄液または本発明以外の腐食防止剤を添加した洗浄組成物を

用いた。結果を表2に示す。表2より、本発明の腐食防止剤が、アンモニア・過酸化水素混合液から成る洗浄液組成物に対して、タンゲステン腐食防止に極めて有効であることが確認された。

## 【0031】

## 【表2】

No.	腐食防止剤	濃度(重量%)	試験結果	
			溶解速度(A/分)	表面状態
本発明の実施例	実施例13 3-アミトリアゾール	0.01	18	○
	14 4-アミトリアゾール	0.01	17	○
	15 2,5-ジアミトリアゾール	0.01	21	○
	16 ポリエチレンimin(平均分子量300)	0.01	18	○
	17 ポリエチレンimin(平均分子量1800)	0.01	14	○
	18 ポリエチレンimin(平均分子量70000)	0.01	10	△
	19 ポリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.01	18	○
	20 ポリアミンスルホン(平均分子量33000)	0.01	17	○
	21 ポリエチレンimin(平均分子量300)	0.005	5	○
	22 2,5-ジアミトリアゾール	0.005	5	○
	23 ポリエチレンimin(平均分子量70000)	0.005	5	○
	24 3-アミノトリアゾール	0.005	3	○
	ポリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.005		
	ポリエチレンimin(平均分子量300)	0.005		
比較例	比較例5 チオグリセロール	0.005	105	×
	6 チオシプロピオン酸	0.005	127	×
	7 2-メカブトチアゾリジン	0.005	94	×
	8 無添加		78	×

試験条件: 1%アンモニア水+5%過酸化水素水, 25°C, 30分浸漬  
表面状態: × 肌荒れ大, △ 肌荒れ僅か, ○ 著変なし

【0032】実施例25～32および比較例9～11  
アンモニア、TMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)、過酸化水素について表3に示される量を含有する水溶液を洗浄液とし、表3に記載した本発明の腐食防止剤を所定量添加して本発明の洗浄液組成物とした。比較例として、腐食防止剤を添加しないものを洗浄液として用いた。結果を表3に示す。表3より、本発明の腐食防\*

\*止剤が、アンモニア水単独またはアンモニアまたはTMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)と過酸化水素の混合水溶液からなる洗浄液組成物に対して、タンクステン腐食防止に極めて有効であることが確認された。

### 【0033】

#### 【表3】

No.	腐食防止剤	濃度 (重量%)	NH <sub>3</sub>	TMAH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	試験結果	
			(含有量%)	(含有量%)	(含有量%)	溶解速度(A/分)	表面状態
実施例	実施例25 3-アミトリアゾール	0.01	1			3	○
	26 ポリエチレンimin(平均分子量1800)	0.01	1			1	○
	27 2,5-ジアミトリアゾール	0.01	0.01		1	7	○
	28 ポリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.01	0.01		1	3	○
	29 2,5-ジアミトリアゾール	0.01		0.35	1	4	○
	30 ポリアミンスルホン(平均分子量5000)	0.01		0.35	1	2	○
	31 3-アミトリアゾール	0.01		1	5	19	○
	32 ポリエチレンimin(平均分子量1800)	0.01		1	5	13	○
	比較例9 無添加		1			38	×
	10 無添加		1		5	78	×
	11 無添加			1	5	83	×
	25°C, 30分浸漬, W成膜ウエハー						

### 【0034】

【発明の効果】以上のように、第1の本発明による金属の腐食防止剤は、分子内に少なくとも1つのアミノ基またはチオール基を含むトリアゾール類、ポリエチレンiminおよび化1で示されるポリアミンスルホンから選ばれる1種以上の化合物を含み、金属、特にタンクステンまたはタンクステン合金の腐食を防止する。

【0035】また第2の本発明によれば、前記金属の腐

食防止剤が洗浄すべき金属に適した洗浄液に添加され、金属が洗浄される際に、不純物を除去し、基本の金属の腐食、特にピッティングを防止する。

【0036】また第3の本発明によれば、前記洗浄液組成物によって半導体デバイス内の金属配線、特にタンクステン配線が洗浄されるので、不純物が除去され金属配線の表面に荒れが生じたりピッティングが生じたりしない。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.*	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 1 1 D	7/54	C 1 1 D	7/54
	17/08		17/08
C 2 3 F	11/00	C 2 3 F	11/00
C 2 3 G	1/06	C 2 3 G	1/06
H 0 1 L	21/304	H 0 1 L	21/304
	6 4 7		6 4 7 A

(72)発明者 高島 正之  
 茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株  
 式会社内

F ターム(参考) 3B201 AA03 AB01 BB02 BB92 BB93  
 BB96 CB01  
 4H003 BA12 DA15 EA23 EB19 EB20  
 EB21 EB38 ED02 EE04 FA15  
 FA28  
 4K053 PA09 PA11 RA13 RA14 RA15  
 RA16 RA17 RA19 RA21 RA22  
 RA23 RA45 RA47 RA52 RA55  
 RA59 RA63 SA04 SA06 SA17  
 SA18  
 4K062 AA03 BA11 BA14 BB12 BB18  
 BB21 DA01 FA09 GA01